

70360 P1

PCT/EP2005 / 000094

SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 28 FEB 2005
WIPO PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 22 NOV. 2004

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

Heinz Jenni

The image shows a person's face in profile, facing left. The face is mostly in deep shadow, with some highlights on the forehead and cheek. A large, semi-transparent black banner is draped across the upper portion of the image. The banner has a textured, dotted pattern. On the left side of the banner, the text "die digitale KOBLENZER MÜNZENSCHEIDE" is written in a bold, sans-serif font, oriented diagonally upwards from left to right. On the right side of the banner, the word "FOTO" is printed vertically. In the top right corner of the image, there is a single, solid black circle.

Hinterlegungsbescheinigung zum Patentgesuch Nr. 00023/04 (Art. 46 Abs. 5 PatV)

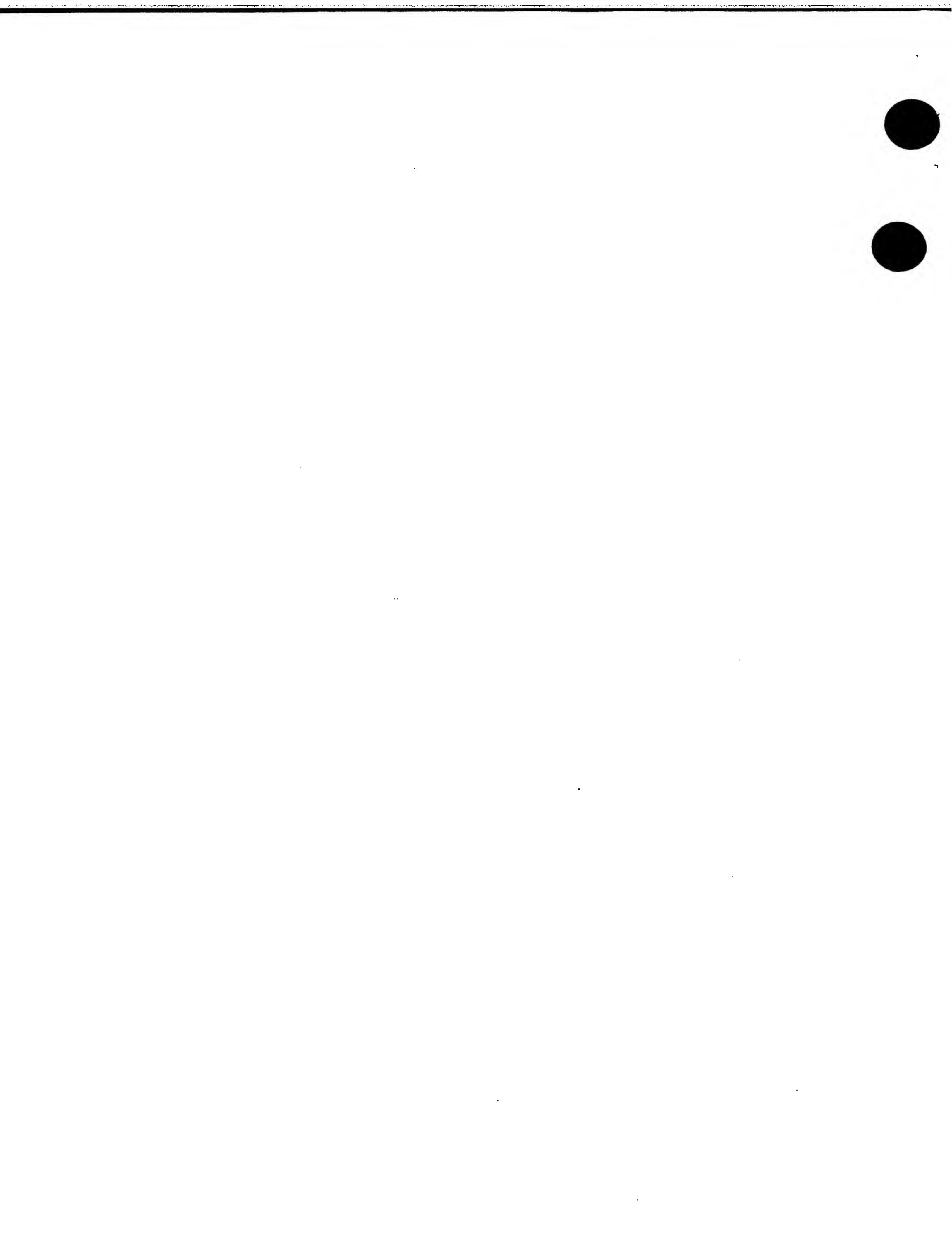
Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Heterocyclische Allylderivate.

Patentbewerber:
Syngenta Participations AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel

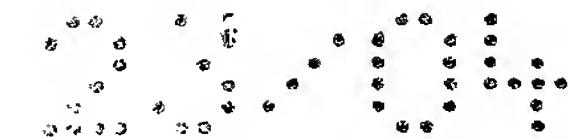
Anmelddatum: 08.01.2004

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07D



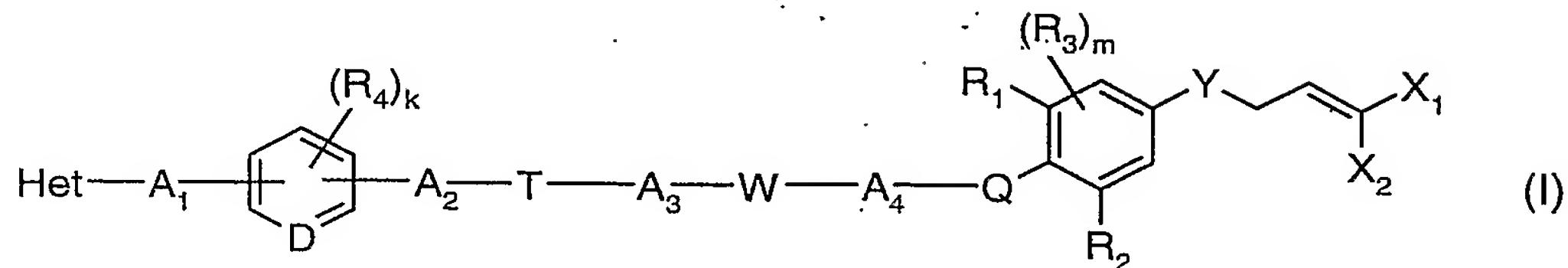
Unveränderliches Exemplar
Exemplaire invariable
Esemplare immutabile

- 1 -



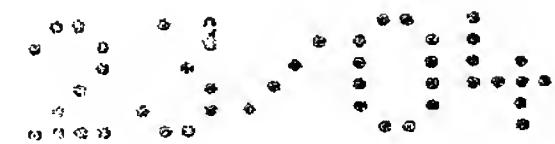
Heterocyclische Allylderivate

Die Erfindung betrifft (1) Verbindungen der Formel



worin

Het für nicht-aromatisches, keine kumulierten Doppelbindungen enthaltendes, Heterocycl mit 5 oder 6 Ring-Gliedern, von welchen das Verknüpfungs-Ring-Glied von Het, über welches, mittels einer ersten Einfachbindung, Het mit dem restlichen Teil der Verbindung der Formel I verknüpft ist, entweder ein N-Atom, welches zwei weitere Einfachbindungen, die zu den zwei diesem N-Atom unmittelbar benachbarten Ring-Gliedern von Het führen, trägt, oder ein C-Atom, welches eine weitere Einfachbindung und eine Doppelbindung, die zu den zwei diesem C-Atom unmittelbar benachbarten Ring-Gliedern von Het führen, trägt, ist und die übrigen 4 oder 5 Ring-Glieder von Het, unabhängig voneinander, aus der Gruppe, bestehend aus den Ring-Gliedern -C(R_i)(R_{ii})-, -C(=O)-, -C(=S)-, -O-, -S-, -N(R_{iii})-, -C(R_{iv})= und -N=, ausgewählt sind, steht, wobei (A) von den 5 oder 6 Ring-Gliedern von Het 1 bis und mit 4 Ring-Glieder, unabhängig voneinander, jeweils ein Heteroatom zu der aus 5 oder 6 Ring-Atomen bestehenden Ring-Grundstruktur von Het beisteuern, (B) zwei unmittelbar benachbarte Ring-Glieder von Het nicht beide -O- darstellen und (C), wenn das erwähnte Verknüpfungs-Ring-Glied von Het ein N-Atom ist, entweder (i) von den erwähnten übrigen 4 oder 5 Ring-Gliedern von Het mindestens ein Ring-Glied -N= darstellt oder (ii) mindestens eines der 2 oder 3 Ring-Glieder von Het, die weder das erwähnte Verknüpfungs-Ring-Glied von Het noch dessen zwei unmittelbar benachbarte Ring-Glieder von Het sind, -C(=O)- oder -C(=S)- darstellt oder (iii) von den erwähnten übrigen 4 oder 5 Ring-Gliedern von Het mindestens drei Ring-Glieder, unabhängig voneinander, -C(R_{iv})= darstellen oder (iv) von den erwähnten übrigen 4 oder 5 Ring-Gliedern von Het mindestens zwei Ring-Glieder, unabhängig voneinander, -O-, -S- oder -N(R_{iii})- darstellen und, wenn das erwähnte Verknüpfungs-Ring-Glied von Het ein C-Atom ist, entweder (v) die erwähnte, von diesem C-Atom ausgehende, Doppelbindung zu einem N-Atom führt oder (vi) das an die erwähnte, von diesem C-Atom ausgehende, weitere Einfachbindung gebundene Ring-Glied von Het -C(=O)- oder -C(=S)- darstellt;



R_i und R_{ii} , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen-C₁-C₆-alkoxy stehen;

R_{iii} Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen-C₁-C₆-alkoxy bedeutet;

R_{iv} Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen-C₁-C₆-alkoxy darstellt;

A₁, A₂ und A₃, unabhängig voneinander, für eine Bindung oder eine C₁-C₆-Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls, unabhängig voneinander, ein- bis sechsmal durch C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl oder Halogen-C₁-C₃-alkyl substituiert ist, stehen;

A₄ eine C₁-C₆-Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls, unabhängig voneinander, ein- bis sechsmal durch C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl oder Halogen-C₁-C₃-alkyl substituiert ist, darstellt;

D für CH oder N steht;

W für O, NR₅, S, S(=O), S(=O)₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₆- oder -NR₆-C(=O)- steht;

T eine Bindung, O, NH, NR₅, S, S(=O), S(=O)₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₆- oder -NR₆-C(=O)- bedeutet;

Q für O, NR₅, S, S(=O) oder S(=O)₂ steht;

Y für O, NR₅, S, S(=O) oder S(=O)₂ steht;

X₁ und X₂, unabhängig voneinander, Fluor, Chlor oder Brom bedeuten;

R₁ und R₂, unabhängig voneinander, H, Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, Halogen-C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, Halogen-C₂-C₆-alkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl oder Halogen-C₂-C₆-alkinyloxy sind;

R₃ für Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, Halogen-C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, Halogen-C₂-C₆-alkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl oder Halogen-C₂-C₆-alkinyloxy steht, wobei, wenn m 2 ist, die beiden Substituenten R₃ gleich oder verschieden sind;

R_4 Halogen, CN, Nitro, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, Halogen- $C_1\text{-}C_6$ -alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylcarbonyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyl, Halogen- $C_2\text{-}C_6$ -alkenyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkinyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, Halogen- $C_1\text{-}C_6$ -alkoxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyloxy, Halogen- $C_2\text{-}C_6$ -alkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkinyloxy, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxycarbonyl oder Halogen- $C_2\text{-}C_6$ -alkinyloxy ist, wobei, wenn k grösser als 1 ist, die beiden Substituenten R_4 gleich oder verschieden sind;

R_5 für H, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, Halogen- $C_1\text{-}C_3$ -alkyl, Halogen- $C_1\text{-}C_3$ -alkylcarbonyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxyalkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylcarbonyl oder $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl steht;

R_6 für H, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, Halogen- $C_1\text{-}C_3$ -alkyl, Halogen- $C_1\text{-}C_3$ -alkylcarbonyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxyalkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylcarbonyl oder $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl steht;

k , falls D für N steht, 0, 1, 2 oder 3 ist oder, falls D für CH steht, 0, 1, 2, 3 oder 4 ist; und

m für 0, 1 oder 2 ist,

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemischen und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, ausgewählt ist, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, mit diesen Mitteln behandeltes pflanzliches Vermehrungsgut, ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, Zwischenprodukte und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, zur Herstellung dieser Verbindungen, E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren und ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Zwischenprodukte und gegebenenfalls ihrer möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren.

In der Literatur werden gewisse Dihalovinylderivate als Wirkstoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln vorgeschlagen. Die biologischen Eigenschaften dieser bekannten Verbindungen vermögen auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung jedoch nicht voll zu befriedigen, weshalb das Bedürfnis besteht, weitere Verbindungen mit schädlingsbekämpfenden Eigenschaften, insbesondere zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Acarina, zur Verfügung zu stellen, wobei diese Aufgabe erfindungsgemäss durch die Bereitstellung der vorliegenden Verbindungen I gelöst wird.

Verbindungen I, welche mindestens ein basisches Zentrum aufweisen, können z. B. Säureadditionssalze bilden, beispielsweise mit starken anorganischen Säuren, wie Mineralsäuren, z. B. Perchlorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetriger Säure, einer Phosphorsäure oder einer Halogenwasserstoffsäure, mit starken organischen Carbonsäuren, wie gegebenenfalls, z. B. durch Halogen, substituierten C₁-C₄-Alkancarbonsäuren, z. B. Essigsäure, wie gegebenenfalls ungesättigten Dicarbonsäuren, z. B. Oxal-, Malon-, Bernstein-, Malein-, Fumar- oder Phthalsäure, wie Hydroxycarbonsäuren, z. B. Ascorbin-, Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder wie Benzoësäure, oder mit organischen Sulfonsäuren, wie gegebenenfalls, z. B. durch Halogen, substituierten C₁-C₄-Alkan- oder Aryl-sulfonsäuren, z. B. Methan- oder p-Toluolsulfonsäure. Verbindungen I mit mindestens einer aciden Gruppe können z. B. Salze mit Basen bilden, beispielsweise Metallsalze, wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, oder Salze mit Ammoniak oder einem organischen Amin, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, einem Mono-, Di- oder Triniederalkylamin, z. B. Ethyl-, Diethyl-, Triethyl- oder Dimethyl-propyl-amin, oder einem Mono-, Di- oder Trihydroxyniederalkylamin, z. B. Mono-, Di- oder Triethanolamin. Weiterhin können gegebenenfalls entsprechende innere Salze gebildet werden. Bevorzugt sind im Rahmen der Erfindung agrochemisch vorteilhafte Salze; umfasst sind aber auch für agrochemische Verwendungen mit Nachteilen behaftete, z. B. bienen- oder fisch-toxische, Salze, die beispielsweise für die Isolierung bzw. Reinigung von freien Verbindungen I oder deren agrochemisch verwendbaren Salzen eingesetzt werden. Infolge der engen Beziehung zwischen den Verbindungen I in freier Form und in Form ihrer Salze sind vorstehend und nachfolgend unter den freien Verbindungen I bzw. ihren Salzen sinn- und zweckgemäß gegebenenfalls auch die entsprechenden Salze bzw. die freien Verbindungen I zu verstehen. Entsprechendes gilt für Tautomere von Verbindungen I und deren Salze. Bevorzugt ist im allgemeinen jeweils die freie Form.

Die vor- und nachstehend verwendeten Allgemeinbegriffe haben, sofern nicht abweichend definiert, die nachfolgend aufgeführten Bedeutungen.

Halogen, als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkyl, Halogencycloalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl und Halogenalkoxy, ist Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, vor allem Fluor oder Chlor, insbesondere Chlor.

Kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen enthalten, sofern nicht abweichend definiert, jeweils 1 bis und mit 20, vorzugsweise 1 bis und mit 18, vor allem 1 bis und mit 10,

besonders 1 bis und mit 6, vor allem 1 bis und mit 4, besonders 1 bis und mit 3, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt 1 Kohlenstoffatom.

Alkylen ist ein geradkettiges oder verzweigtes Brückenglied; insbesondere handelt es sich um $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2-$.

Alkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Halogenalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl und Alkylsulfonyloxy ist - jeweils unter gebührender Berücksichtigung der von Fall zu Fall umfassten Anzahl der in der entsprechenden Gruppe oder Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome - entweder geradkettig, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl, oder verzweigt, z. B. Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isopentyl, Neopentyl oder Isohexyl.

Alkenyl und Alkinyl - als Gruppen per se sowie als Strukturelemente von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkenyloxy, Halogenalkenyloxy, Alkinyloxy oder Halogenalkinyloxy - sind geradkettig oder verzweigt und enthalten jeweils zwei oder vorzugsweise eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung(en). Beispielhaft genannt seien Vinyl, Prop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, Prop-2-in-1-yl, But-2-in-1-yl und But-3-in-1-yl.

Cycloalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Cycloalkylalkyl - ist Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl. Bevorzugt sind Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, besonders bevorzugt ist Cyclopropyl.

Halogensubstituierte kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen, wie Halogenalkyl und Halogenalkoxy, können teilweise halogeniert oder perhalogeniert sein, wobei im Falle von Mehrfach-Halogenierung die Halogensubstituenten gleich oder verschieden sein können. Beispiele für Halogenalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkoxy - sind das ein- bis dreifach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Methyl, wie CHF_2 , CF_3 oder CH_2Cl ; das ein- bis fünffach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Ethyl, wie CH_2CF_3 , CF_2CF_3 , CF_2CCl_3 , CF_2CHCl_2 , CF_2CHF_2 , CF_2CFCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, CF_2CHBr_2 , CF_2CHClF , CF_2CHBrF oder CClFCHClF ; das ein- bis siebenfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Propyl

oder Isopropyl, wie $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; und das ein- bis neunfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Butyl oder eines seiner Isomeren, wie $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}_3$, $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ oder $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$.

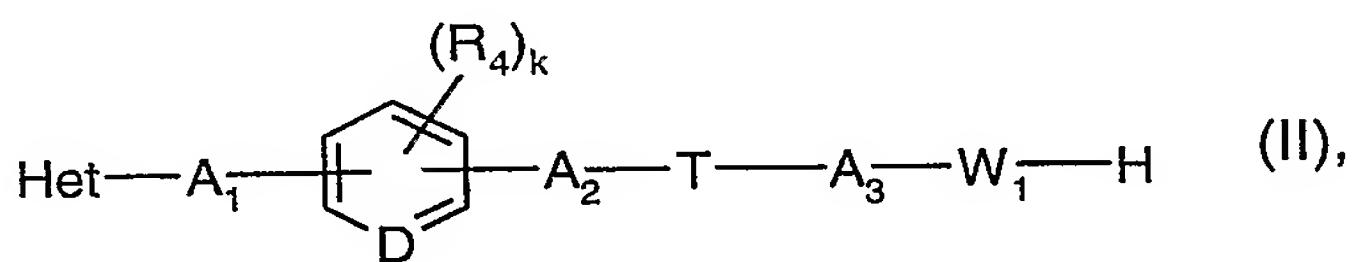
Bevorzugte Ausführungsformen im Rahmen der Erfindung sind

- (2) Verbindungen I gemäss (1), worin X_1 und X_2 Chlor oder Brom, besonders Chlor, sind;
- (3) Verbindungen I gemäss (1) oder (2), worin A_1 eine Bindung ist;
- (4) Verbindungen I gemäss (1) bis (3), worin die Gruppe $A_2\text{-T-}A_3$ eine Bindung ist;
- (5) Verbindungen I gemäss (1) bis (4), worin W für O, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ oder $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$, besonders für O, steht;
- (6) Verbindungen I gemäss (1) bis (5), worin A_4 eine geradkettige Alkylenbrücke, besonders Ethylen, Propylen oder Butylen, vor allem Ethylen oder Propylen, ganz besonders Propylen, ist
- (7) Verbindungen I gemäss (1) bis (6), worin Q Sauerstoff ist;
- (8) Verbindungen I gemäss (1) bis (7), worin Y Sauerstoff ist;
- (9) Verbindungen I gemäss (1) bis (8), worin R_1 und R_2 Brom oder Chlor, besonders Chlor, sind;
- (10) Verbindungen I gemäss (1) bis (9), worin m für 0 steht;
- (11) Verbindungen I gemäss (1) bis (10), worin R_4 Halogen, insbesondere Chlor, ist und k für 2 oder für 0 steht;
- (12) Verbindungen I gemäss (1) bis (11), worin D für CH steht;
- (13) Verbindungen I gemäss (1) bis (12), worin Het 5-Oxo-2-($C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-3,4-diaza-1-thia-cyclopent-2-en-4-yl, 5-Oxo-2-($C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-3,4-diaza-1-oxa-cyclopent-2-en-4-yl, 5-Oxo-2-(halogen- $C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-3,4-diaza-1-oxa-cyclopent-2-en-4-yl, 5-Oxo-1-($C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-2-($C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-1,3,4-triaza-cyclopent-2-en-4-yl, 5-Oxo-1-(halogen- $C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-2-($C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-1,3,4-triaza-cyclopent-2-en-4-yl, 5-Oxo-1-($C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-1,2,3,4-tetraaza-cyclopent-2-en-4-yl, 4-Halo-5-halo-6-oxo-1,2-diaza-cyclohexa-2,4-dien-1-yl, 3-Oxo-4-($C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-5-(halogen- $C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-1,4-diaza-cyclohexa-1,5-dien-2-yl oder 6-Oxo-1-($C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-2-($C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-1,3-diaza-cyclohexa-2,4-dien-5-yl, insbesondere 5-Oxo-2-($C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-3,4-diaza-1-thia-cyclopent-2-en-4-yl, 5-Oxo-2-($C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-3,4-diaza-1-oxa-cyclopent-2-en-4-yl oder 5-Oxo-2-(halogen- $C_1\text{-}C_6$ -alkyl)-3,4-diaza-1-oxa-cyclopent-2-en-4-yl, ist.

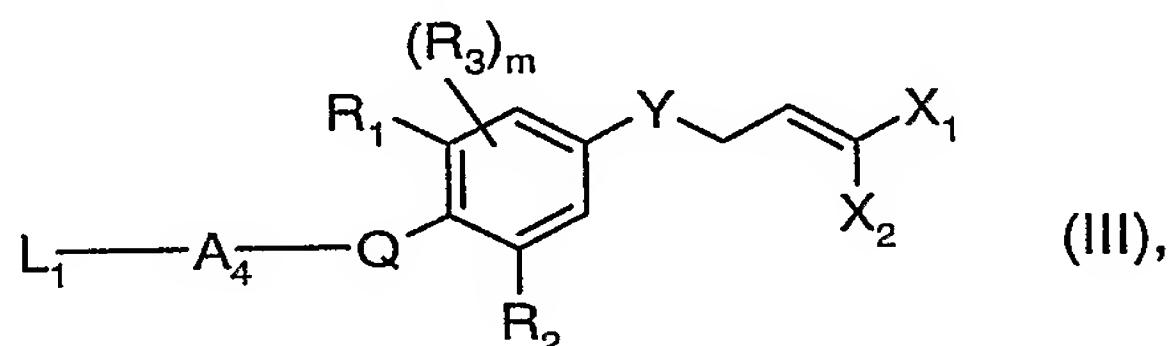
Besonders bevorzugt sind im Rahmen der Erfindung die in den Beispielen H1 und H2 genannten Verbindungen der Formel I.

Als weiterer Gegenstand der Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I oder gegebenenfalls ihrer E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, z. B. dadurch gekennzeichnet, dass man

- (a) zur Herstellung einer Verbindung I, worin W für O, NR₅, S, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR₆- steht, eine Verbindung der Formel

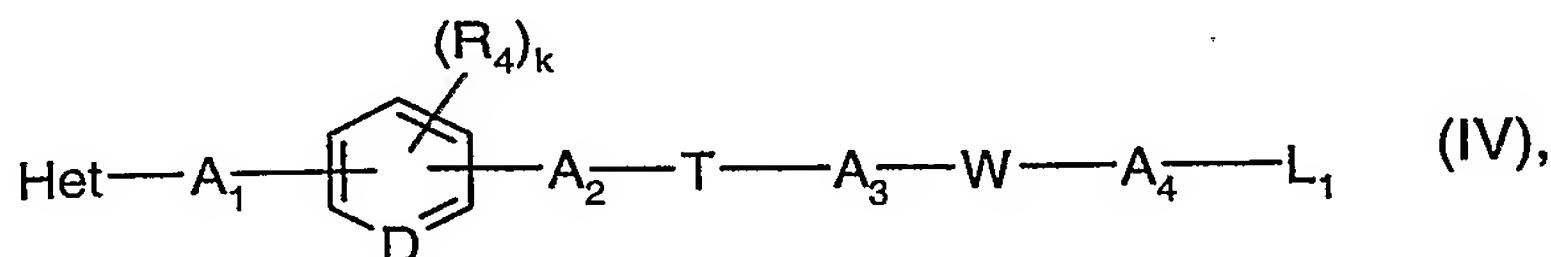


worin W₁ für O, NR₅, S, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR₆- steht und R₅, R₆, Het, A₁, A₂, A₃, D, T, R₄ und k die unter (1) für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, vorzugsweise in Gegenwart einer Base, mit einer Verbindung der Formel

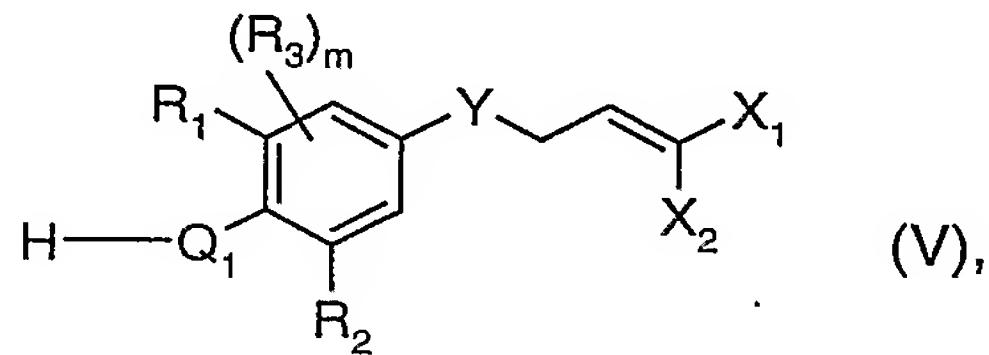


worin A₄, R₁, R₂, R₃, Q, X₁, X₂, Y und m die unter (1) für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben und L₁ eine Abgangsgruppe ist, umsetzt oder

- (b) zur Herstellung einer Verbindung I, worin Q für O, NR₅ oder S steht, eine Verbindung der Formel



worin Het, A₁, A₂, A₃, A₄, D, T, W, R₄ und k die unter (1) für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben und L₁ eine Abgangsgruppe ist, vorzugsweise in Gegenwart einer Base, mit einer Verbindung der Formel



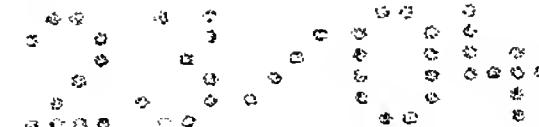
worin Q_1 für O, NR_5 oder S steht und $R_5, R_1, R_2, R_3, X_1, X_2, Y$ und m die unter (1) für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt und/oder

eine Verbindung der Formel I oder ein Tautomeres davon, jeweils in freier Form oder in Salzform, in eine andere Verbindung der Formel I oder ein Tautomeres davon überführt, ein verfahrensgemäss erhältliches Gemisch von Isomeren auftrennt und das gewünschte Isomere isoliert und/oder eine freie Verbindung der Formel I oder ein Tautomeres davon in ein Salz oder ein Salz einer Verbindung der Formel I oder eines Tautomeren davon in die freie Verbindung der Formel I oder ein Tautomeres davon oder in ein anderes Salz überführt.

Die vor- und nachstehend beschriebenen Umsetzungen werden in an sich bekannter Weise durchgeführt, z. B. in Ab- oder üblicherweise in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben, wobei man je nach Bedarf unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen, z. B. in einem Temperaturbereich von etwa $-80^{\circ}C$ bis zur Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise von etwa $-20^{\circ}C$ bis etwa $+150^{\circ}C$, und, falls erforderlich, in einem geschlossenen Gefäß, unter Druck, in einer Inertgasatmosphäre und/oder unter wasserfreien Bedingungen arbeitet. Besonders vorteilhafte Reaktionsbedingungen können den Beispielen entnommen werden.

Unter einer Abgangsgruppe L_1 versteht man vor- und nachstehend alle bei chemischen Reaktionen üblicherweise in Frage kommenden abspaltbaren Gruppen, wie sie dem Fachmann bekannt sind; vor allem OH, Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, $-O-Si(C_1-C_8\text{-Alkyl})_3$, $-O\text{-Aryl}$, $-S-(C_1-C_8\text{-Alkyl})$, $-S\text{-Aryl}$, $-O-S(=O)_2U$, $-S(=O)U$ oder $-S(=O)_2U$, worin U gegebenenfalls substituiertes $C_1-C_8\text{-Alkyl}$, $C_2-C_8\text{-Alkenyl}$, $C_2-C_8\text{-Alkinyl}$, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl ist. Besonders bevorzugt als Abgangsgruppe sind Chlor oder Brom, Mesylat, Triflat, Tosylat, insbesondere Chlor; beziehungsweise Chlorid oder Bromid, besonders Chlorid.

Verfahren (a)



Es wird z. B. in Ethern oder in einem Amid, wie N,N-Dimethylformamid oder n-Methylpyrrolidon, und bei 0 bis 150°C gearbeitet. Als Base kann z. B. Natriumhydrid verwendet werden.

Verfahren (b)

Es wird vorzugsweise in einem Ether, N,N-Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, bei Temperaturen zwischen 0 und 150°C, bevorzugt zwischen 20 und 80°C und unter Zusatz einer Base, wie Kalium- oder Natriumcarbonat, gearbeitet. Alternativ kann ein Kopplungsreagens, beispielsweise Azodicarbonsäurediethyl- oder diisopropylester und Triphenylphosphin, verwendet werden.

Verfahrensgemäss oder auf andere Weise erhältliche Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Verbindungen der Formel (I) überführt werden, indem man einen oder mehrere Substituenten der Ausgangsverbindung der Formel (I) in üblicher Weise durch (einen) andere(n) erfindungsgemässe(n) Substituenten ersetzt.

Es ist dabei, je nach Wahl der dafür jeweils geeigneten Reaktionsbedingungen und Ausgangsmaterialien, möglich, in einem Reaktionsschritt nur einen Substituenten durch einen anderen erfindungsgemässen Substituenten zu ersetzen, oder es können in demselben Reaktionsschritt mehrere Substituenten durch andere erfindungsgemässen Substituenten ersetzt werden.

Salze von Verbindung der Formel (I) können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. So erhält man beispielsweise Salze von Verbindungen der Formel (I) mit Basen durch Behandeln der freien Verbindungen mit einer geeigneten Base oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in üblicher Weise in die freien Verbindungen der Formel (I) überführt werden, z.B. durch Behandeln mit einer geeigneten Säure oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Salze einer Verbindung der Formel (I) umgewandelt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können in Form eines der möglichen Isomeren oder als Gemisch derselben, z.B. je nach Anzahl, absoluter und relativer Konfiguration von im Molekül auftretenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen und/oder je nach Konfiguration von im Molekül auftretenden nichtaromatischen Doppelbindungen, als reine Isomere, wie Antipoden und/oder Diastereomere, oder als Isomeren-



gemische, wie Enantiomerengemische, z.B. Racemate, Diastereomerengemische oder Racematgemische, vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die reinen Isomeren als auch alle möglichen Isomerengemische und ist vor- und nachstehend jeweils entsprechend zu verstehen, auch wenn stereochemische Einzelheiten nicht in jedem Fall speziell erwähnt werden.

Verfahrensgemäss - je nach Wahl der Ausgangsstoffe und Arbeitsweisen - oder anderweitig erhältliche Diastereomerengemische, Racematgemische und Gemische von Doppelbindungsisomeren von Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auf Grund der physikalisch-chemischen Unterschiede der Bestandteile in bekannter Weise in die reinen Diastereomeren oder Racemate aufgetrennt werden, beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation, Destillation und/oder Chromatographie.

Entsprechend erhältliche Enantiomerengemische, wie Racemate, lassen sich nach bekannten Methoden in die optischen Antipoden zerlegen, beispielsweise durch Umkristallisation aus einem optisch aktiven Lösungsmittel, durch Chromatographie an chiralen Adsorbentien, z.B. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) an Acetylcellulose, mit Hilfe von geeigneten Mikroorganismen, durch Spaltung mit spezifischen, immobilisierten Enzymen, über die Bildung von Einschluss-verbindungen, z.B. unter Verwendung chiraler Kronenether, wobei nur ein Enantiomeres komplexiert wird, oder durch Überführung in diastereomere Salze und Trennung des auf diese Weise erhaltenen Diastereomerengemisches, z.B. auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten durch fraktionierte Kristallisation, in die Diastereomeren, aus denen das gewünschte Enantiomere durch Einwirkung geeigneter Mittel freigesetzt werden kann.

Ausser durch Auftrennung entsprechender Isomerengemische können reine Diastereomere bzw. Enantiomere erfindungsgemäss auch durch allgemein bekannte Methoden der dia-stereo-selektiven bzw. enantioselektiven Synthese erhalten werden, z.B. indem man das erfindungsgemässe Verfahren mit Edukten mit entsprechend geeigneter Stereochemie ausführt.

Vorteilhaft isoliert bzw. synthetisiert man jeweils das biologisch wirksamere Isomere, z.B. Enantiomere oder Diastereomere, oder Isomerengemisch, z.B. Enantiomeren-gemisch oder Diastereomerengemisch, sofern die einzelnen Komponenten unterschiedliche biologische Wirksamkeit besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auch in Form ihrer Hydrate erhalten werden und/oder andere, beispielsweise gegebenenfalls zur Kristal-



lisation von in fester Form vorliegenden Verbindungen verwendete, Lösungsmittel einschliessen.

Die Erfindung betrifft alle diejenigen Ausführungsformen des Verfahrens, nach denen man von einer auf irgendeiner Stufe des Verfahrens als Ausgangs- oder Zwischenprodukt erhältlichen Verbindung ausgeht und alle oder einige der fehlenden Schritte durchführt oder einen Ausgangsstoff in Form eines Derivates bzw. Salzes und/oder seiner Racemate bzw. Antipoden verwendet oder insbesondere unter den Reaktionsbedingungen bildet.

Beim Verfahren der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise solche Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte, jeweils in freier Form oder in Salzform, verwendet, welche zu den eingangs als besonders wertvoll geschilderten Verbindungen der Formel (I) bzw. deren Salzen führen.

Die Erfindung betrifft insbesondere die in den Beispielen H1 und H2 beschriebenen Herstellungsverfahren.

Die Erfindung betrifft ebenfalls, soweit sie neu sind, die Zwischenprodukte der Formeln (II) bis (V), und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform. Es gelten für diese Verbindungen die gleichen Bevorzugungen wie für die Verbindungen der Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung bei günstiger Warmblüter-, Fisch- und Pflanzenverträglichkeit bereits bei niedrigen Anwendungskonzentrationen präventiv und/oder kurativ wertvolle Wirkstoffe mit einem sehr günstigen bioziden Spektrum. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien von normal sensiblen, aber auch von resistenten, tierischen Schädlingen, wie Insekten oder Vertretern der Ordnung Acarina, wirksam. Die insektizide oder akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe kann sich dabei direkt, d.h. in einer Abtötung der Schädlinge, welche unmittelbar oder erst nach einiger Zeit, beispielsweise bei einer Häutung, eintritt, oder indirekt, z.B. in einer verminderten Eiablage und/oder Schlupfrate, zeigen, wobei die gute Wirkung einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50 bis 60% entspricht.

Zu den erwähnten tierischen Schädlingen gehören beispielsweise jene, welche in der Europäischen Patentanmeldung EP-A-736'252 Seite 5, Zeile 55, bis Seite 6, Zeile 55, erwähnt sind. Die dort erwähnten Schädlinge sind daher per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand miteingeschlossen. Besonders eignen sich die erfindungsgemäßen

Wirkstoffe zur Bekämpfung von Boophilus microplus, Nilaparvata lugens und Tetranychus urticae, vorzugsweise zur Bekämpfung dieser Schädlinge in Gemüse-, Obst- und Reiskulturen.

Mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen kann man insbesondere an Pflanzen, vor allem an Nutz- und Zierpflanzen in der Landwirtschaft, im Gartenbau und im Forst, oder an Teilen, wie Früchten, Blüten, Laubwerk, Stengeln, Knollen oder Wurzeln, solcher Pflanzen auftretende Schädlinge des erwähnten Typus bekämpfen, d.h. eindämmen oder vernichten, wobei zum Teil auch später zuwachsende Pflanzenteile noch gegen diese Schädlinge geschützt werden.

Als Zielkulturen kommen insbesondere Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais oder Sorghum; Rüben, wie Zucker- oder Futterrüben; Obst, z.B. Kern-, Stein- und Beerenobst, wie Aepfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen oder Beeren, z.B. Erdbeeren, Himbeeren oder Brombeeren; Hülsenfrüchte, wie Bohnen, Linsen, Erbsen oder Soja; Oelfrüchte, wie Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao oder Erdnüsse; Gurkengewächse, wie Kürbisse, Gurken oder Melonen; Fasergewächse, wie Baumwolle, Flachs, Hanf oder Jute; Citrusfrüchte, wie Orangen, Zitronen, Pampelmusen oder Mandarinen; Gemüse, wie Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln oder Paprika; Lorbeer gewächse, wie Avocado, Cinnamomum oder Kampfer; sowie Tabak, Nüsse, Kaffee, Eierfrüchte, Zuckerrohr, Tee, Pfeffer, Weinreben, Hopfen, Bananengewächse, Naturkautschukgewächse und Zierpflanzen in Betracht.

Weitere Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind der Schutz von Vorräten und Lagern und von Material sowie im Hygiene sektor insbesondere der Schutz von Haus- und Nutztieren vor Schädlingen des erwähnten Typus.

Die Erfindung betrifft daher auch Schädlingsbekämpfungsmittel, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählende, emulgierbare Konzentrate, Suspensionskonzentrate, direkt versprüh- oder verdünnbare Lösungen, streichfähige Pasten, verdünnte Emulsionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, dispergierbare Pulver, benetzbare Pulver, Stäubemittel, Granulate oder Verkapselungen in polymeren Stoffen, welche mindestens einen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe enthalten.

Der Wirkstoff wird in diesen Mitteln in reiner Form, ein fester Wirkstoff z.B. in einer speziellen Korngrösse, oder vorzugsweise zusammen mit mindestens einem der in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsstoffe, wie Streckmitteln, z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen, oder wie oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden), eingesetzt.

Als Formulierungshilfsstoffe dienen beispielsweise feste Trägerstoffe, Lösungsmittel, Stabilisatoren, "slow release"-Hilfsstoffe, Farbstoffe und gegebenenfalls oberflächenaktive Stoffe (Tenside). Als Träger- und Hilfsstoffe kommen hierbei alle bei Pflanzenschutzmitteln, insbesondere bei Schneckenbekämpfungsmitteln, üblicherweise verwendeten Stoffe in Frage. Als Hilfsstoffe, wie Lösungsmittel, feste Trägerstoffe, oberflächenaktive Verbindungen, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische Tenside und weitere Hilfsstoffe in den erfindungsgemäss eingesetzten Mitteln, kommen beispielweise die gleichen in Frage, wie sie in EP-A-736'252 beschrieben sind; sie sind per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand eingeschlossen.

Die Mittel enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, Wirkstoff und 1 bis 99,9%, insbesondere 5 bis 99,9%, mindestens eines festen oder flüssigen Hilfsstoffes, wobei in der Regel 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 20%, der Mittel Tenside sein können (% bedeutet jeweils Gewichtsprozent). Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. Bevorzugte Mittel setzen sich insbesondere folgendermassen zusammen (% = Gewichtsprozent):

Emulgierbare Konzentrate:

Wirkstoff: 1 bis 95%, vorzugsweise 5 bis 20%

Tensid: 1 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20 %

Lösungsmittel: 5 bis 98%, vorzugsweise 70 bis 85%

Stäubemittel:

Wirkstoff: 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%

fester Trägerstoff: 99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%

Suspensionskonzentrate:

Wirkstoff: 5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%

Wasser: 94 bis 24%, vorzugsweise 88 bis 30%

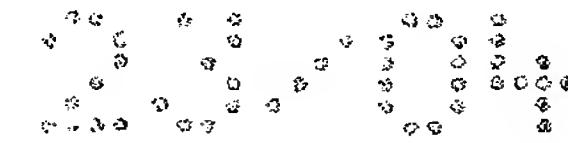
Tensid: 1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%

Benetzbare Pulver:

Wirkstoff: 0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%

Tensid: 0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%

fester Trägerstoff: 5 bis 99%, vorzugsweise 15 bis 98%

Granulate:

Wirkstoff: 0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%

fester Trägerstoff: 99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen und der sie enthaltenden Mittel gegen tierische Schädlinge lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden, Akariziden oder Nematiziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Zusätze kommen zum Beispiel Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Neonicotinoide und Bacillus thuringiensis-Präparate.

Besonders geeignete Mischungspartner sind etwa: Azamethiphos; Chlorfenvinphos; Cypermethrin, Cypermethrin high-cis; Cyromazine; Diafenthiuron; Diazinon; Dichlorvos; Dicrotophos; Dicyclanil; Fenoxy carb; Fluazuron; Furathiocarb; Isazofos; Jodfenphos; Kino-prene; Lufenuron; Methacryphos; Methidathion; Monocrotophos; Phosphamidon; Profenofos; Diofenolan; eine Verbindung erhältlich aus dem Bacillus thuringiensis Stamm GC91 oder aus dem Stamm NCTC11821; Pymetrozine; Bromopropylate; Methoprene; Disulfoton; Quinalphos; Tau-Fluvalinate; Thiocyclam; Thiometon; Aldicarb; Azinphos-Methyl; Benfuracarb; Bifenthrin; Buprofezin; Carbofuran; Dibutylaminothio; Cartap; Chlorfluazuron; Chloryrifos; Cyfluthrin; Lambda-Cyhalothrin; Alpha-Cypermethrin; Zeta-Cypermethrin; Delta-methrin; Diflubenzuron; Endosulfan; Ethiofencarb; Fenitrothion; Fenobucarb; Fenvalerate; Formothion; Methiocarb; Heptenophos; Imidacloprid; Isoprocarb; Methamidophos; Methomyl; Mevinphos; Parathion; Parathion-Methyl; Phosalone; Pirimicarb; Propoxur; Teflubenzuron; Terbufos; Triazamate; Fenobucarb; Tebufenozide; Fipronil; Beta-Cyfluthrin; Silafluofen; Fenpyroximate; Pyridaben; Fenazaquin; Pyriproxyfen; Pyrimidifen; Nitenpyram; Acetamiprid; Avermectin B1 (Abamectin); Emamectin; Emamectin-Benzoyl; Spinosad; ein Pflanzenextrakt welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat welches Nematoden enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat erhältlich aus Bacillus subtilis; ein Präparat welches Pilze enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat welches Viren enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; Chlorfenapyr; Acephate; Acrinathrin; Alanycarb; Alphamethrin; Amitraz; Az 60541; Azinphos A; Azinphos M; Azocyclotin; Bendiocarb; Bensultap; Beta-Cyfluthrin; Bpmc; Brofenprox; Bromophos A; Bufencarb; Butocarboxim; Butylpyridaben; Cadusafos; Carbaryl; Carbophenothion; Chloethocarb; Chlorethoxyfos; Chlormephos; Cis-Resmethrin; Clopythrin; Clofentezine; Cyanophos; Cycloprothrin;

Cyhexatin; Demeton M; Demeton S; Demeton-S-Methyl; Dichlofenthion; Dicliphos; Diethion; Dimethoate; Dimethylvinphos; Dioxathion; Edifenphos; Esfenvalerate; Ethion; Ethofenprox; Ethoprophos; Etrimphos; Fenamiphos; Fenbutatin Oxide; Fenothiocarb; Fenpropothrin; Fenpyrad; Fenthion; Fluazinam; Flucycloxuron; Flucythrinate; Flufenoxuron; Flufenprox; Fonophos; Fosthiazate; Fubfenprox; HCH; Hexaflumuron; Hexythiazox; IKI-220; Iprobenfos; Isofenphos; Isoxathion; Ivermectin; Malathion; Mecarbam; Mesulfenphos; Metaldehyde; Metolcarb; Milbemectin; Moxidectin; Naled; Nc 184; Omethoate; Oxamyl; Oxydemeton M; Oxydeprofos; Permethrin; Phenthroate; Phorate; Phosmet; Phoxim; Pirimiphos M; Pirimiphos E; Promecarb; Propaphos; Prothiofos; Prothoate; Pyrachlophos; Pyridaphenthion; Pyre-methrin; Pyrethrum; Tebufenozide; Salithion; Sebufos; Sulfotep; Sulprofos; Tebufenpyrad; Tebupirimphos; Tefluthrin; Temephos; Terbam; Tetrachlorvinphos; Thiacloprid; Thiafenox; Thiodicarb; Thiofanox; Thionazin; Thuringiensin; Tralomethrin; Triarthene; Triazophos; Triazuron; Trichlorfon; Triflumuron; Trimethacarb; Vamidothion; Xylilcarb; YI 5301/5302; Zetamethrin; DPX-MP062 – Indoxacarb; Methoxyfenozide; Bifenazate; XMC (3,5-Xylil Methylcarbamate); oder das Pilz Pathogen Metarhizium Anisopliae; ganz besonders Fipronil, Thiamethoxam, oder Lambda-cyhalothrin.

Die erfindungs-gemässen Mittel können auch weitere feste oder flüssige Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, z.B. gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle (z.B. epoxidiertes Kokosnussöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel und/oder Haftmittel, sowie Düngemittel oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte, z.B. Akarizide, Bakterizide, Fungizide, Nematozide, Molluskizide oder selektive Herbizide, enthalten.

Die erfindungsgemässen Mittel werden in bekannter Weise hergestellt, bei Abwesenheit von Hilfsstoffen z.B. durch Mahlen, Sieben und/oder Pressen eines festen Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches, z.B. auf eine bestimmte Korngrösse, und bei Anwesenheit von mindestens einem Hilfsstoff z.B. durch inniges Vermischen und/oder Ver-mahlen des Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches mit dem (den) Hilfsstoff(en). Diese Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Mittel und die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) zur Herstellung dieser Mittel bilden ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung.

Die Anwendungsverfahren für die Mittel, also die Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Ver-hältnissen zu wählendes, Versprühen, Vernebeln, Bestäuben, Bestreichen, Beizen, Streuen

oder Giessen, und die Verwendung der Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus sind weitere Gegenstände der Erfindung. Typische Anwendungskonzentrationen liegen dabei zwischen 0,1 und 1000 ppm, bevorzugt zwischen 0,1 und 500 ppm, Wirkstoff. Die Aufwandmengen pro Hektar betragen im allgemeinen 1 bis 2000 g Wirkstoff pro Hektar, insbesondere 10 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 20 bis 600 g/ha.

Ein bevorzugtes Anwendungsverfahren auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes ist das Aufbringen auf das Blattwerk der Pflanzen (Blattapplikation), wobei sich Applikationsfrequenz und Aufwandmenge auf den Befallsdruck des jeweiligen Schädlings ausrichten lassen. Der Wirkstoff kann aber auch durch das Wurzelwerk in die Pflanzen gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanzen mit einem flüssigen Mittel tränkt oder den Wirkstoff in fester Form in den Standort der Pflanzen, z.B. in den Boden, einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Bei Wasserreiskulturen kann man solche Granulate dem überfluteten Reisfeld zudosieren.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich auch für den Schutz von pflanzlichem Vermehrungsgut, einschliesslich genetisch modifiziertem Vermehrungsgut, z.B. Saatgut, wie Früchten, Knollen oder Körnern, oder Pflanzenstecklingen, vor tierischen Schädlingen. Das Vermehrungsgut kann dabei vor dem Ausbringen mit dem Mittel behandelt, Saatgut z.B. vor der Aussaat gebeizt, werden. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder in einem flüssigen Mittel tränkt oder sie mit einem festen Mittel beschichtet. Das Mittel kann auch beim Ausbringen des Vermehrungsguts auf den Ort der Ausbringung, z.B. bei der Aussaat in die Saattfurche, appliziert werden. Diese Behandlungsverfahren für pflanzliches Vermehrungsgut und das so behandelte pflanzliche Vermehrungsgut sind weitere Gegenstände der Erfindung.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Sie schränken die Erfindung nicht ein. Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. „Smp.“ steht für den Schmelzpunkt der betreffenden Verbindung.

Herstellungsbeispiele

Beispiel H1: Herstellung der Verbindung Nr. 1.4

Aus dem Hydrochlorid von 4-Methoxyphenylhydrazin wird durch Behandlung mit Base die freie Form des Hydrazins freigesetzt. Das freie 4-Methoxyphenylhydrazin wird isoliert und in dieser Form zur Weiterumsetzung verwendet.

Druck: 0,04

Zu einem Gemisch aus 50 ml Dichlormethan und 2,76 g freiem 4-Methoxyphenylhydrazin werden zunächst 2,2 g Triethylamin zugegeben und dann bei einer Temperatur zwischen 0 und 5° 2,65 g Pivaloylchlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf Wasser ausgetragen. Das wässrige Gemisch wird mit Dichlormethan extrahiert, der Extrakt eingeengt und der Rückstand aus Toluol / Pentan umkristallisiert. Man erhält so das N-(4-Methoxyphenyl)-N'-pivaloyl-hydrazin, das bei 126 bis 127° schmilzt.

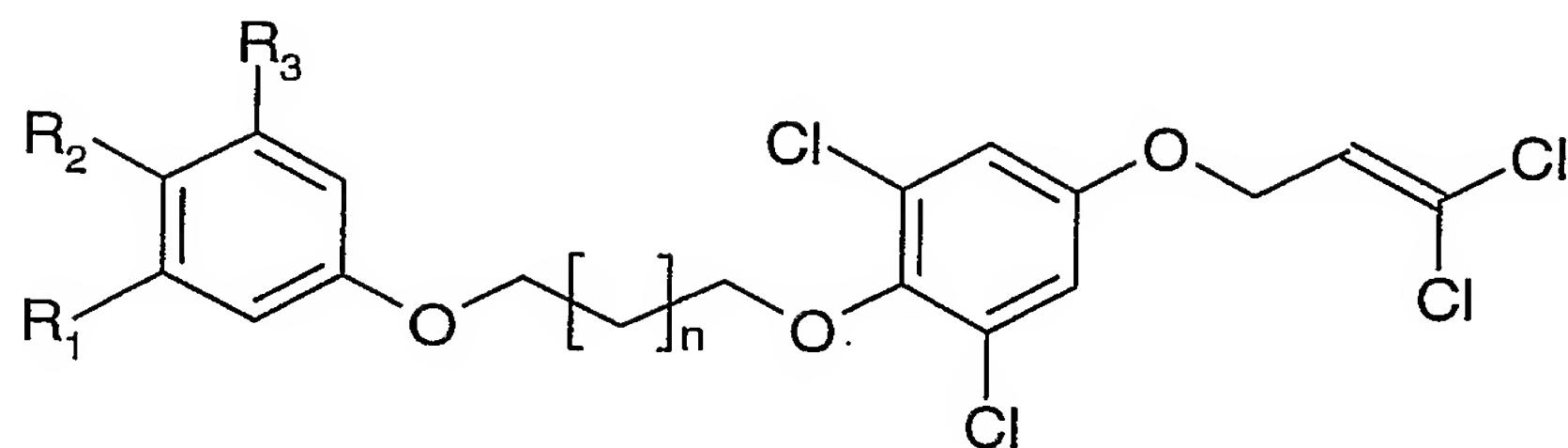
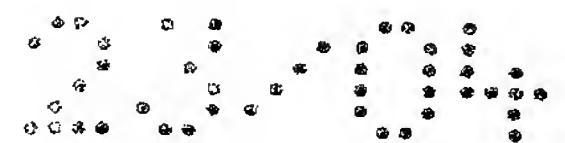
Zu einem Gemisch aus 50 ml Toluol, 0,1 ml N,N-Dimethylformamid und 2,3 g N-(4-Methoxyphenyl)-N'-pivaloyl-hydrazin werden bei Raumtemperatur 12 ml einer Lösung (20%) von Phosgen in Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 7 Stunden unter Rückfluss gerührt und dann eingeengt. Nach Reinigung des Rückstands über Kieselgel erhält man das 1-Methoxy-4-(5-oxo-2-tert.-butyl-3,4-diaza-1-oxa-cyclopent-2-en-4-yl)-benzol in der Form eines farblosen Öls.

Zu einem Gemisch aus 70 ml Dichlormethan und 1,5 g 1-Methoxy-4-(5-oxo-2-tert.-butyl-3,4-diaza-1-oxa-cyclopent-2-en-4-yl)-benzol werden bei -60° langsam 3,5 g Bortribromid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf Eis / Wasser ausgetragen. Das wässrige Gemisch wird mit Dichlormethan extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen und eingeengt und der Rückstand aus Toluol / Pentan umkristallisiert. Man erhält so das 1-Hydroxy-4-(5-oxo-2-tert.-butyl-3,4-diaza-1-oxa-cyclopent-2-en-4-yl)-benzol, das bei 170 bis 172° schmilzt.

Ein Gemisch aus 30 ml Aceton, 151,5 mg 1-Hydroxy-4-(5-oxo-2-tert.-butyl-3,4-diaza-1-oxa-cyclopent-2-en-4-yl)-benzol, 74,2 mg Kaliumcarbonat und 204,5 mg 4-(3-Bromprop-1-yloxy)-3,5-dichlor-1-(3,3-dichlorprop-2-en-1-yloxy)-benzol wird 12 Stunden unter Rückfluss gerührt und dann eingeengt. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester aufgenommen, das Gemisch mit Salzsäure (0,1 N) und Wasser gewaschen und eingeengt. Nach Reinigung des Rückstands über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung Nr. 1.4) in der Form eines farblosen Öls.

Beispiel H2: In analoger Weise wie in Beispiel H1 beschrieben können auch die anderen in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

Tabelle 1



Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	n	Physikalische Daten
1.1	H		H	1	Harz
1.2	H		H	1	Smp.: 57-59°
1.3	H		H	1	Öl
1.4	H		H	1	Öl

*- 19 -



Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	n	Physikalische Daten
1.5	Cl	$(H_3C)_3C$ 	Cl	1	Smp.: 85-87°
1.6	H	H_3C $(H_3C)_2HC-N-C(=O)-N-$ 	H	1	
1.7	H	H_3C $F_2HC-N-C(=O)-N-$ 	H	1	
1.8	H	$(H_3C)_3C$ $H_3C-N-C(=O)-N-$ 	H	1	
1.9	H	$(H_3C)_3C$ $(H_3C)_2HC-N-C(=O)-N-$ 	H	1	
1.10	H	$(H_3C)_3C$ $F_2HC-N-C(=O)-N-$ 	H	1	



Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	n	Physikalische Daten
1.11	H		H	1	
1.12	H		H	1	
1.13	H		H	1	
1.14	H		H	1	
1.15	H		H	1	
1.16	H		H	1	



Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	n	Physikalische Daten
1.17	H	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$	H	0	
1.18	H	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$	H	0	
1.19	H	$\text{F}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$	H	0	
1.20	H	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$	H	0	
1.21	Cl	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$	Cl	0	
1.22	H	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$	H	0	

Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	n	Physikalische Daten
1.23	H		H	0	
1.24	H		H	0	
1.25	H		H	0	
1.26	H		H	0	
1.27	H		H	0	
1.28	H		H	0	

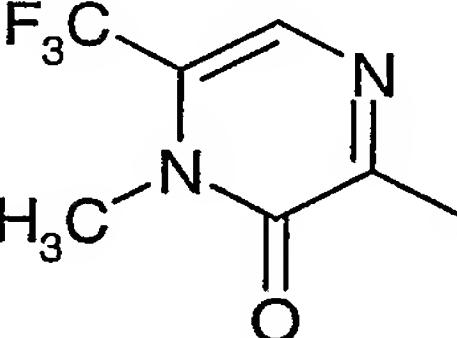
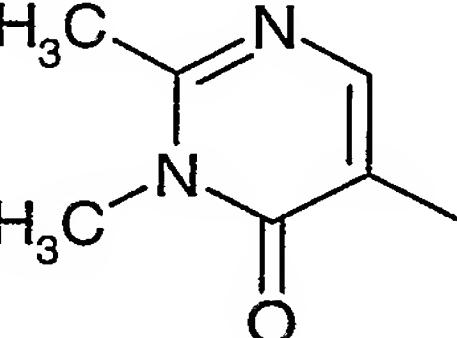


Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	n	Physikalische Daten
1.29	H	<chem>(H3C)2HC-N1C(=O)N=NN1</chem>	H	0	
1.30	H	<chem>C1=C(Cl)C=C2N(C(=O)C2)N1</chem>	H	0	
1.31	H	<chem>C1=CC(F)(F)=C2N(C(=O)C2)N1C</chem>	H	0	
1.32	H	<chem>C1=CC(C)=C2N(C(=O)C2)N1C</chem>	H	0	
1.33	H	<chem>C1=NC2=C(S(=O)(=O)N2C)C1</chem>	H	2	
1.34	H	<chem>(H3C)2HC-C1=NOC(=O)N1C</chem>	H	2	

Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	n	Physikalische Daten
1.35	H		H	2	
1.36	H		H	2	
1.37	Cl		Cl	2	
1.38	H		H	2	
1.39	H		H	2	
1.40	H		H	2	



Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	n	Physikalische Daten
1.41	H	$(H_3C)_3C$ $(H_3C)_2HC-N-C(=O)-N-$	H	2	
1.42	H	$(H_3C)_3C$ $F_2HC-N-C(=O)-N-$	H	2	
1.43	H	$H_3C-N-C(=O)-N-$ $N=N$	H	2	
1.44	H	$H_5C_2-N-C(=O)-N-$ $N=N$	H	2	
1.45	H	$(H_3C)_2HC-N-C(=O)-N-$ $N=N$	H	2	
1.46	H	$Cl-C(=O)-N-C(=O)-Cl$	H	2	

Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	n	Physikalische Daten
1.47	H		H	2	
1.48	H		H	2	

Formulierungsbeispiele (% = Gewichtsprozent)Beispiel F1: Emulsions-Konzentrate

	a)	b)	c)
Wirkstoff	25%	40%	50%
Calciumdodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
Ricinusölpolyethylenglykolether (36 mol EO)	5%	-	-
Tributylphenolpolyethylenglykolether (30 mol EO)	-	12%	4%
Cyclohexanon	-	15%	20%
Xylolgemisch	65%	25%	20%

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt ein Emulsions-Konzentrat, das durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen gewünschter Konzentration liefert.

Beispiel F2: Lösungen

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	80%	10%	5%	95%
Ethylenglykolmonomethylether	20%	-	-	-
Polyethylenglykol (MG 400)	-	70%	-	-
N-Methylpyrrolid-2-on	-	20%	-	-
Epoxidiertes Kokosnussöl	-	-	1%	5%
Benzin (Siedegrenzen: 160-190°)	-	-	94%	-

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

Beispiel F3: Granulate

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	5%	10%	8%	21%
Kaolin	94%	-	79%	54%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	-	13%	7%
Attapulgit	-	90%	-	18%

Der Wirkstoff wird in Dichlormethan gelöst, die Lösung auf das Trägerstoffgemisch aufgesprüht und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft.

Biologische BeispieleBeispiel B1: Wirkung gegen Heliothis virescens

Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm Wirkstoff enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Sojapflanzen mit 10 Raupen des ersten Stadiums von Heliothis virescens besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens zwischen den behandelten und unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabelle 1 zeigen eine gute Wirkung gegen Heliothis virescens in diesem Test. Insbesondere zeigen die Verbindungen 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 und 1.5 eine Wirkung von über 80%.

Beispiel B2 Wirkung gegen Plutella xylostella

Junge Kohlpflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm Wirkstoff enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Kohlpflanzen mit 10 Raupen des dritten Stadiums von Plutella xylostella besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 3 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens zwischen den behandelten und unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabelle 1 zeigen eine gute Wirkung gegen Plutella xylostella in diesem Test. Insbesondere zeigen die Verbindungen 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 und 1.5 eine Wirkung von über 80%.

Beispiel B3: Wirkung gegen Spodoptera littoralis

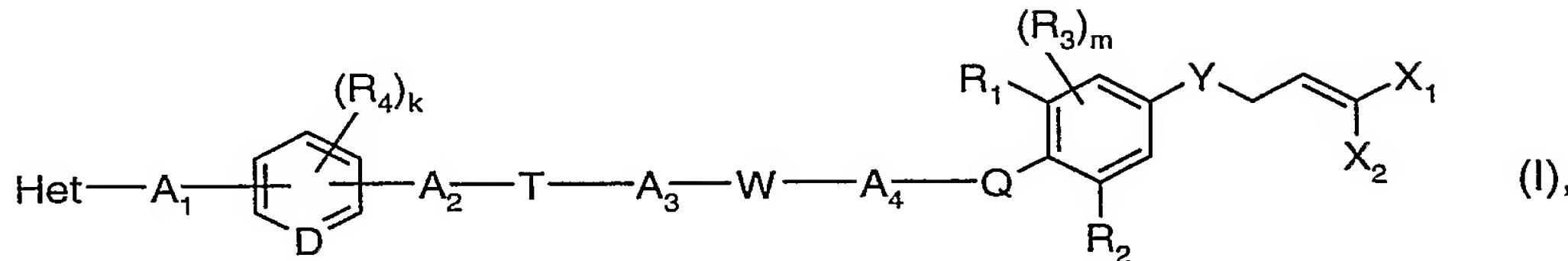
Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsionsspritzbrühe, enthaltend 400 ppm Wirkstoff, besprüht, nach Antrocknen des Spritzbelags mit 10 Raupen des ersten Stadiums von *Spodoptera littoralis* besiedelt und dann in einen Plastikbehälter gegeben. Aus den Vergleichen der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens zwischen den behandelten und unbehandelten Pflanzen werden 3 Tage später die prozentuale Reduktion der Population und die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabelle 1 zeigen eine gute Wirkung gegen *Spodoptera littoralis* in diesem Test. Insbesondere zeigen die Verbindungen 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 und 1.5 eine Wirkung von über 80%.



Patentansprüche

1. Eine Verbindung der Formel



worin

Het für nicht-aromatisches, keine kumulierten Doppelbindungen enthaltendes, Heterocycli mit 5 oder 6 Ring-Gliedern, von welchen das Verknüpfungs-Ring-Glied von Het, über welches, mittels einer ersten Einfachbindung, Het mit dem restlichen Teil der Verbindung der Formel I verknüpft ist, entweder ein N-Atom, welches zwei weitere Einfachbindungen, die zu den zwei diesem N-Atom unmittelbar benachbarten Ring-Gliedern von Het führen, trägt, oder ein C-Atom, welches eine weitere Einfachbindung und eine Doppelbindung, die zu den zwei diesem C-Atom unmittelbar benachbarten Ring-Gliedern von Het führen, trägt, ist und die übrigen 4 oder 5 Ring-Glieder von Het, unabhängig voneinander, aus der Gruppe, bestehend aus den Ring-Gliedern -C(R_i)(R_{ii})-, -C(=O)-, -C(=S)-, -O-, -S-, -N(R_{iii})-, -C(R_{iv})= und -N=, ausgewählt sind, steht, wobei (A) von den 5 oder 6 Ring-Gliedern von Het 1 bis und mit 4 Ring-Glieder, unabhängig voneinander, jeweils ein Heteroatom zu der aus 5 oder 6 Ring-Atomen bestehenden Ring-Grundstruktur von Het beisteuern, (B) zwei unmittelbar benachbarte Ring-Glieder von Het nicht beide -O- darstellen und (C), wenn das erwähnte Verknüpfungs-Ring-Glied von Het ein N-Atom ist, entweder (i) von den erwähnten übrigen 4 oder 5 Ring-Gliedern von Het mindestens ein Ring-Glied -N= darstellt oder (ii) mindestens eines der 2 oder 3 Ring-Glieder von Het, die weder das erwähnte Verknüpfungs-Ring-Glied von Het noch dessen zwei unmittelbar benachbarte Ring-Glieder von Het sind, -C(=O)- oder -C(=S)- darstellt oder (iii) von den erwähnten übrigen 4 oder 5 Ring-Gliedern von Het mindestens drei Ring-Glieder, unabhängig voneinander, -C(R_{iv})= darstellen oder (iv) von den erwähnten übrigen 4 oder 5 Ring-Gliedern von Het mindestens zwei Ring-Glieder, unabhängig voneinander, -O-, -S- oder -N(R_{iii})- darstellen und, wenn das erwähnte Verknüpfungs-Ring-Glied von Het ein C-Atom ist, entweder (v) die erwähnte, von diesem C-Atom ausgehende, Doppelbindung zu einem N-Atom führt oder (vi) das an die erwähnte, von diesem C-Atom ausgehende, weitere Einfachbindung gebundene Ring-Glied von Het -C(=O)- oder -C(=S)- darstellt;

R_i und R_{ii} , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen-C₁-C₆-alkoxy stehen;

R_{iii} Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen-C₁-C₆-alkoxy bedeutet;

R_{iv} Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen-C₁-C₆-alkoxy darstellt;

A₁, A₂ und A₃, unabhängig voneinander, für eine Bindung oder eine C₁-C₆-Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls, unabhängig voneinander, ein- bis sechsmal durch C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl oder Halogen-C₁-C₃-alkyl substituiert ist, stehen;

A₄ eine C₁-C₆-Alkylenbrücke, welche gegebenenfalls, unabhängig voneinander, ein- bis sechsmal durch C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl oder Halogen-C₁-C₃-alkyl substituiert ist, darstellt;

D für CH oder N steht;

W für O, NR₅, S, S(=O), S(=O)₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₆- oder -NR₆-C(=O)- steht;

T eine Bindung, O, NH, NR₅, S, S(=O), S(=O)₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₆- oder -NR₆-C(=O)- bedeutet;

Q für O, NR₅, S, S(=O) oder S(=O)₂ steht;

Y für O, NR₅, S, S(=O) oder S(=O)₂ steht;

X₁ und X₂, unabhängig voneinander, Fluor, Chlor oder Brom bedeuten;

R₁ und R₂, unabhängig voneinander, H, Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, Halogen-C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, Halogen-C₂-C₆-alkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl oder Halogen-C₂-C₆-alkinyloxy sind;

R₃ für Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, Halogen-C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, Halogen-C₂-C₆-alkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl oder Halogen-C₂-C₆-alkinyloxy steht, wobei, wenn m 2 ist, die beiden Substituenten R₃ gleich oder verschieden sind;



R_4 Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, Halogen-C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen-C₁-C₆-alkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, Halogen-C₂-C₆-alkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl oder Halogen-C₂-C₆-alkinyloxy ist, wobei, wenn k grösser als 1 ist, die beiden Substituenten R_4 gleich oder verschieden sind;

R_5 für H, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₃-alkyl, Halogen-C₁-C₃-alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl steht;

R_6 für H, C₁-C₆-Alkyl, Halogen-C₁-C₃-alkyl, Halogen-C₁-C₃-alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl steht;

k, falls D für N steht, 0, 1, 2 oder 3 ist oder, falls D für CH steht, 0, 1, 2, 3 oder 4 ist; und

m für 0, 1 oder 2 ist,

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform.

2. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel I in freier Form.

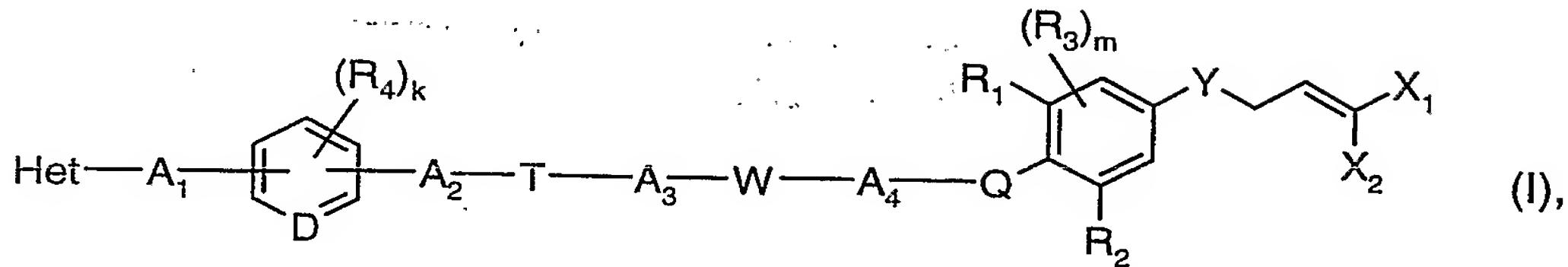
3. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel I, in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, als Wirkstoff und mindestens einen Hilfsstoff enthält.

4. Verfahren zur Herstellung eines Mittels wie in Anspruch 3 beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass man den Wirkstoff mit dem (den) Hilfsstoff(en) innig vermischt.

5. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man man ein Mittel wie in Anspruch 3 beschrieben auf die Schädlinge oder ihren Lebensraum appliziert.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel



worin

Het, A₁, A₂, A₃, A₄, D, W, T, Q, Y, X₁, X₂, R₁, R₂, R₃, R₄, k und m die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemischen und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, ausgewählt ist, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, mit diesen Mitteln behandeltes pflanzliches Vermehrungsgut, ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, Zwischenprodukte und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, zur Herstellung dieser Verbindungen, E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren und ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Zwischenprodukte und gegebenenfalls ihrer möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren.